

011105731

WPI Acc No: 1997-083656/ 199708

Surface protection film or sheet for metals - comprises tacky adhesive layer consisting of polymer contg. poly(meth)acrylate having quaternary ammonium salt gp., formed on plastic base material through primer layer

Patent Assignee: NITTO DENKO CORP (NITL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 8325538	A	19961210	JP 95134270	A	19950531	199708 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 2983449	B2	19991129	JP 95134270	A	19950531	200002
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 95134270 A 19950531

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8325538	A	6	C09J-007/02		
------------	---	---	-------------	--	--

JP 2983449	B2	6	C09J-007/02	Previous Publ. patent JP 8325538	
------------	----	---	-------------	----------------------------------	--

Abstract (Basic): JP 8325538 A

The surface protection film or sheet is obtd. by forming a tacky adhesive layer, comprising a polymer contg. (meth)acrylate having quaternary ammonium salt gp., on the one side of a plastic base material through a primer layer.

USE - For protection of metal prods. etc. from scratching at the time of transportation and storage.

ADVANTAGE - The surface protection film or sheet has good adhesive force over period of time. Using the film or sheet gives rise to little surface stain, and generation of electric shocks due to static electricity can be effectively controlled so the working efficiency is improved.

Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2983449号

(45)発行日 平成11年(1999)11月29日

(24)登録日 平成11年(1999)9月24日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 133/14

請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-134270

(22)出願日 平成7年(1995)5月31日

(65)公開番号 特開平8-325538

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

審査請求日 平成9年(1997)10月8日

(73)特許権者 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 池田 功一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(72)発明者 奥村 和人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(72)発明者 前田 和久

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 高島 一

審査官 鈴木 恵理子

(56)参考文献 特開 平6-128538 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護粘着テープまたはシート

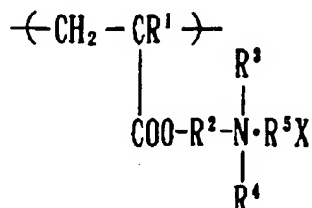
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基材の片面上に、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位を $1.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ の割合で含有する重合体を含む下塗り剤層を介し

て粘着剤層が形成されてなることを特徴とする表面保護粘着テープまたはシート。

【請求項2】 4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位が式：

【化1】



(I)

(式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル、 $\text{R}^2$  はアルキレン、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  はアルキル、Xはハロゲンを示す)で

表される構造単位 (I) である請求項1記載の表面保護粘着テープまたはシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面保護粘着テープまたはシートに関し、特に金属製品等を保存、運搬および加工する際に生じやすい傷等から、その表面を保護するのに適した粘着テープまたはシートに関する。更に詳しくは、冬場の貼合わせ作業時および剥離作業時に発生する静電気による電撃を極めて小さくした粘着テープまたはシートに関する。

## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】表面保護粘着テープまたはシート（以下、これらをまとめて「粘着テープ」ともいう）は、金属製品、プラスチック製品等の加工時、輸送時あるいは保護時の傷付き、汚染、腐食を防止するために、一時的に表面を被覆し、上記目的を果たした後は、容易にかつ一体的に剥離することができものである。かかる表面保護粘着テープの基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等のプラスチック材料が使用されている。特に金属板のような金属製品は、重量が重く、取扱い難しく、また接触したときの負荷や加工時の負荷が大きいために傷付き易い。このため、厚手のテープが使用される場合が多く、一般にポリ塩化ビニルを基材とする粘着テープが使用されている。また、壁材および屋根材等のステンレス製品を主体とした金属製品の場合、屋外で通常2カ月程度放置されることが多く、その間、保護フィルムとしての機能を持続する必要がある、耐候性に優れたポリ塩化ビニルを基材とする粘着テープが使用されている。上記表面保護粘着テープを、例えば金属製品やプラスチック製品と貼り合わせる場合、静電気除去装置が設けられた貼り合わせ機が使用される場合は問題ないが、静電気除去装置のない貼り合わせ機で貼り合わせたり、熟練していない作業者が機械を操作することがあるため、静電気による電撃が非常に問題視されている。

【0003】静電気防止対策としては、従来、市販の帯電防止剤を基材や粘着剤に配合する方法、フタル酸ジオクチル（DOP）等の可塑剤を配合して基材や粘着剤に柔軟性を持たせ、結果的に静電気が発生しても直後に逃がしたり、静電気の発生量を少なくしたりする方法がとられていた。しかし、市販の帯電防止剤は一般に界面活性剤であり、これを基材や粘着剤に配合してなる粘着テープを被着体に貼ると、該帯電防止剤が被着体の表面にブルームし、粘着テープ剥離後に粘着剤が被着体表面に残り、特に多量の帯電防止剤を配合すると、被着体から汚染物を拭き取る必要が生じる。このような表面汚染を防止するためには、粘着テープの厚さにもよるが、一般的に帯電防止剤の配合を0.5重量%以下にすることが望ましい。しかしながら、その程度の配合では、帯電防止剤の効果が少なく、静電気発生による電撃を防止できない。また、DOP等の可塑剤を多く配合すると、表面

抵抗が下がるため静電気発生量が減少し、また柔軟性が増大するため、粘着テープの貼り合わせ時および剥離時に加わる機械的な力が減少し、結果として静電気発生量が少なくなる。しかし、一方で粘着テープとしての特性が変化し、即ち、基材フィルムが柔らかく伸び易くなり、貼り合わせ時にテープ幅が減少する等の欠点がある。

【0004】本発明の目的は、従来の粘着テープの特性を維持しつつ、静電気による電撃発生の少ない表面保護粘着テープまたはシートを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、粘着テープの下塗り剤層に、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート（以下、「アクリレートまたはメタクリレート」を「（メタ）アクリレート」ともいう）由来の部位を含有する重合体を含有させることによって、粘着テープ剥離後の被着体表面の汚染が少なく、静電気による電撃の発生の少ない表面保護粘着テープが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

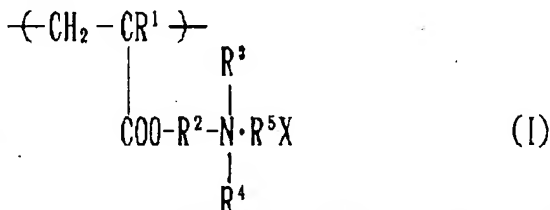
## 【0006】即ち、本発明は、

①プラスチック基材の片面上に、4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されることを特徴とする表面保護粘着テープまたはシート、好ましくは

②4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位が式：

## 【0007】

## 【化2】



【0008】（式中、 $R^1$  は水素またはメチル、 $R^2$  はアルキレン、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  はアルキル、Xはハロゲンを示す）で表される構造単位（I）である①記載の表面保護粘着テープまたはシートに関し、

③下塗り剤層が、4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を $1.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の割合で含有する①または②記載の表面保護粘着テープまたはシートに関する。

【0009】本明細書中、各置換基の定義は次の通りである。アルキレンとは、炭素数1～4の直鎖または分岐状アルキレンを示し、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンが挙げられ、好ましくはエチレンが挙げられる。アルキルとは、炭素数1～3の直鎖または分

岐状アルキルを示し、例えばメチル、エチル、プロピルが挙げられ、好ましくはメチルが挙げられる。ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示し、好ましくは塩素が挙げられる。

【0010】本発明の表面保護粘着テープには、その基材と粘着剤層の間に、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層が形成されている。本発明に用いられる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートはイオン性であるので、下塗り剤層が導電層となる。このように、粘着テープ中に連続した一層の導電層が形成されるので、テープに発生した静電気がその層より逃げるようになり、静電気による電撃の発生が抑制できる。

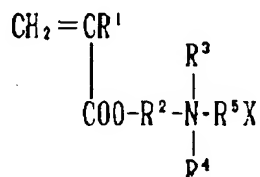
【0011】本発明に用いられる基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル等のプラスチックフィルムが挙げられる。中でも、機械的強度および耐候性に優れるポリ塩化ビニルを使用することが好ましい。

【0012】本発明に用いられる基材には、必要に応じてDOP等の可塑剤、充填剤、安定剤、老化防止剤等の公知の添加剤が配合されていても良い。

【0013】本発明に用いられる下塗り剤層は、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む。該重合体に含まれる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位とは、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートを、該部位が構造単位(1)で表される場合は、式：

【0014】

【化3】



【0015】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ およびXは前記と同義)で表される4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートを、単独で重合、或いは他のモノマーと共重合させることによって誘導される。

【0016】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩等が好ましい。

【0017】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートは、例えばジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩として、DMAEA-Q(興人社製)、DMA-MC(大阪有機化学工業社製)、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩として、DMA PAA-Q(興人社製)等の市販品を用いる

ことができる。

【0018】上記4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートと共重合するモノマーとしては、例えばエチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。中でも、下塗り剤の基材への密着性の点から、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。これらモノマーは、2種以上併用しても良い。

【0019】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する共重合体は、好適には、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート100重量部に対して、他のモノマーを300~1900重量部、好ましくは400~900重量部の割合で用いて共重合される。より好適には、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート100重量部に対して、他のモノマーとしてアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを550~700重量部の割合で用いて共重合される。

【0020】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体の合成方法は、自体既知の方法で行えば良く、例えば溶液重合法が挙げられる。

【0021】また、当該下塗り剤層には、上記4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体に加えて、他のポリマーが含まれていてもよい。他のポリマーとしては、例えばアクリル酸-アクリレート共重合体、天然ゴム-アクリレート共重合体、ポリアクリレート等が挙げられる。他のポリマーを、下塗り剤層に含有させる方法としては、単に上記4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体と混合する方法でもよいし、この重合体に通常の方法でグラフト等させる方法でもよい。

【0022】下塗り剤層に、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体と上記他のポリマーを併用する場合、使用する4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体によって異なるが、該重合体100重量部に対して、他のポリマーを通常20~80重量部、好ましくは40~60重量部程度含有させることが好ましい。

【0023】当該下塗り剤層に含まれる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位の割合は、 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ が好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ がより好ましい。この割合が $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 未満であると、十分な静電気防止効果が得られにくい傾向があり、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ を越えると、基材と

粘着剤との密着性が低下する傾向がある。

【0024】本発明に用いられる下塗り剤層には、帯電防止剤、カーボン、金属フィラー等の公知の添加剤が配合されていてもよい。

【0025】本発明の粘着テープは、基材の片面上に上記下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されてなる。

【0026】本発明に用いられる粘着剤層を形成する粘着剤としては、特に限定されず、例えばアクリル系粘着剤（例えば、アクリル酸-アクリレート共重合体、ポリアクリレート）、ゴム系粘着剤（例えば、天然ゴム系、天然ゴム-アクリレート共重合体）等が好適に使用できる。

【0027】本発明に用いられる粘着剤層には、必要に応じてDOP等の可塑剤、充填剤、安定剤、老化防止剤、粘着付与剤、架橋剤等の公知の添加剤が配合されていてもよい。

【0028】本発明の粘着テープは、自体既知の方法で製造される。例えば、製膜された基材上に下塗り剤溶液（例えば、水、アルコール等に溶解）を、ワイヤーバー等を用いて塗布し、さらにその上に粘着剤をリバースコーター等を用いて塗布し、乾燥させることによって製造される。このとき、下塗り剤層を乾燥させてから粘着剤を塗布してもよい。また、基材上に下塗り剤層を塗布し、これに別に作製した粘着剤層を貼り合わせてもよい。

【0029】本発明に用いられる基材の厚さは、通常70～180 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～130 $\mu\text{m}$ である。下塗り剤層の乾燥後の厚さは、通常1～4 $\mu\text{m}$ 、好ましくは2～3 $\mu\text{m}$ である。粘着剤層の乾燥後の厚さは、通常5～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは8～13 $\mu\text{m}$ である。

【0030】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、部数は重量部を示す。

【0031】実施例1

ポリ塩化ビニル樹脂100部、DOP30部、ポリ塩化ビニル安定剤2部および二酸化チタン5部からなる基材組成物を、厚さ100 $\mu\text{m}$ に製膜し、基材としてポリ塩化ビニルフィルムを製造した。エチルアクリレート85部、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩（商品名DMAEA-Q、興人社製）15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3部を、エチルアルコール/水（1/1（容量比））の混合溶剤100部で、アゾ系開始剤（商品名V-50、和光純薬社製）0.2部を用いて、50～60℃で共重合した下塗り剤組成物を、前記基材上に、乾燥膜厚が2 $\mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーで塗布した。次いでこの上に、メチルメタクリレート変性天然ゴム75部、テルペン樹脂（商品名YSレジ、安原ケミカル社製）25部、チウラム系加硫剤2部

からなる粘着剤組成物を、乾燥膜厚が10 $\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗布し、これを130℃×2時間加熱乾燥して、粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を7.5 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0032】実施例2

2-ヒドロキシエチルアクリレート3部を0部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を7.8 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0033】実施例3

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩をジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩（商品名DMAPAA-Q、興人社製）とした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を6.9 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0034】実施例4

エチルアクリレート85部をエチルアクリレート60部とメチルメタクリレート25部とし、アゾ系開始剤をV-50からVA-061（和光純薬社製）にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を7.5 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0035】実施例5

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を5部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を2.6 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0036】実施例6

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を25部とし、エチルアクリレート85部を75部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を1.25 $\times 10^{-3}\text{mol/g}$ 含有）。

【0037】比較例1

下塗り剤中のジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を0部にし、粘着剤中に15部添加した以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（粘着剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を7.5 $\times 10^{-4}\text{mol/g}$ 含有）。

【0038】比較例2

下塗り剤中のジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を0部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した。

【0039】上記実施例1～6および比較例1～2で作

製した粘着テープを用いて、これら粘着テープの初期および経時接着力、表面汚染、電撃の有無、静電気発生量、並びに基材と粘着剤との密着性を評価した。評価方法を以下に示す。

【0040】(1) 初期接着力

10mm幅の粘着テープを、予めトルエンにて表面を清浄化したステンレス板(SUS430BA)に、23℃×60%RH中で、ゴムローラーにて貼り合わせ、30分放置して試料とした。試料を、万能引張試験機(RTM-100、オリエンテック社製)にて180°方向に引き剥がした時の抵抗を接着力として測定した。なお、引っ張り速度は300mm/分である。

【0041】(2) 経時接着力

(1)と同様にして得た試料を、40℃×60%RHの雰囲気中に1カ月保存し、さらに23℃×60%RH室内に2時間放置した後、(1)と同様の方法で接着力を測定した。

【0042】(3) 表面汚染

鏡面ステンレス板(#800研磨)に粘着テープを貼着したものを、室内または屋外(南向き30°の方向)に1カ月、3カ月放置した。所定期間放置した後、試料を該ステンレス板から引き剥がして、ステンレス板表面の汚染状態を目視にて判定した。判定基準は次の通りである。

○ 一部の光ファイバの角度で見た場合、僅かに汚染が認められる。

△ 光ファイバの角度を変えても、どの角度においても汚染が認められる。

× 粘着剤が層になってステンレス板に付着する。

【0043】(4) 電撃の有無

300mm幅の粘着テープを15m/分の速度で巻き戻した時、5℃×50%RHの条件下で、人体に感じる電撃の有無を評価した。評価基準は次の通りである。

○ 人体にビリビリ感じる程度の静電気を感じるか全く感じない。

× 人体に不快感を感じる電撃がある。

【0044】(5) 静電気発生量

300mm幅の粘着テープを15m/分の速度で巻き戻した時、静電気測定器を粘着テープ面より10cm離れた距離において静電気発生量を測定し、測定開始より5秒後の値を静電気発生量とした。なお、静電気測定器は、春日電機社製KS-471を使用した。

【0045】(6) 基材と粘着剤層との密着性

2片の粘着テープ(20×100mm)の各粘着剤面同志を接着させ、即時に剥がすことを繰り返し、どちらかの粘着テープに粘着剤が取られた回数で、基材と粘着剤層との密着性を評価した。評価基準は次の通りである。

○ 10回以上でも粘着剤が取られない。

【0046】以上の結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

		実 施 例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
下塗り 剤組成	DMAEA-Q	15	15	—	15	5	25	—	—
	DMA PAA-Q	—	—	15	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂	85	85	85	60	85	75	85	85
	エポキシ樹脂	—	—	—	25	—	—	—	—
	2-エポキシエポキシ樹脂	3	—	3	3	3	3	3	3
V-50		0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
	VA-061	—	—	—	0.2	—	—	—	—
初期接着力 (g/20mm)		100	100	100	90	100	100	80	100
経時接着力 (g/20mm)		250	250	250	230	240	250	200	250
表面汚染 (室内 /屋外)	1カ月	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/○
	3カ月	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/×	○/○
電撃の有無		○	○	○	○	○	○	×	×
静電気発生量 (kV)		0~5	0~5	0~5	0~5	5~10	0~5	30~40	40~50
基材と粘着剤との密着性		○	○	○	○	○	○	○	○

【0048】

【発明の効果】本発明の表面保護粘着テープは、従来の粘着テープの特性を維持しつつ、即ち、経時接着力に優れ、かつ表面汚染が少なく、さらに静電気による電撃の発生を効果的に抑制し得るものである。従って、金属製

品等の表面を傷等から保護する表面保護粘着テープとして好適に使用でき、静電気除去装置のない貼り合わせ機が使用されたり、熟練していない作業員が操作しても、静電気によって電撃が生じないので、作業効率を向上できる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup> DB名)

C09J 7/00 - 7/04

C09D 133/14

CA (STN)

WPI/L (QUESTEL)